

특2001-0074642

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 175/04

(11) 공개번호 특2001-0074642
(43) 공개일자 2001년08월04일

(21) 출원번호 10-2001-7000086
(22) 출원일자 2001년01월04일
 변역문제출일자 2001년01월04일
(86) 국제출원번호 PCT/NL1999/00422 (87) 국제공개번호 WO 2000/01781
(86) 국제출원출원일자 1999년07월05일 (87) 국제공개일자 2000년01월13일
(81) 지정국 국내특허 : 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스
 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드
 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스

(30) 우선권주장 10/191789, 1998년07월07일 일본(JP)
(71) 출원인 디에스엘.엔.브이. 윌리엄.로엘프.드.보에르
 네덜란드왕국 엔엘-6411 티미 헤르렌 헤트 오버른 1제이에 스알 가부시끼가이샤
 마프모토 에이찌
(72) 발명자 일본 도쿄도 주오구 쓰끼지 2조메 11방 24고
 다카세히데아키
 일본이바라키켄 츠쿠바시우메 조노2-15-2-501
 고미야젠
 일본이바라키켄 츠쿠바시우메 조노2-18-33엔1-3
 우카치다카시
(74) 대리인 일본우시쿠가미이5-22-9
 김명진

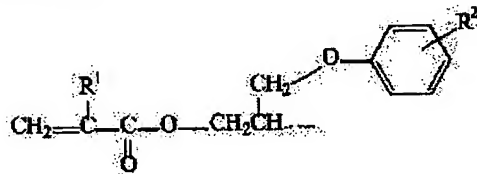
심사결과 없음

(54) 액체 경화성 수지 조성물

요약

본 발명은 하기 화학식 3으로 나타내는 분자 말단을 갖는 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함하는 경화성 수지 조성물에 관한 것으로서,

(화학식 3)



(상기 화학식 3에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 수소원자 또는 하나 이상의 탄소원자를 갖는 유기기이다.)

상기 우레탄 (메트)아크릴레이트가 (A)0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리올, (B)폴리이소시아네이트 및 (C)히드록시기를 포함하는 (메트)아크릴레이트를 반응시킴에 의해서 제조되고, 상기 조성물은 우수한 액체 안정성을 가지며, 중합화에 의해서 우수한 기계적 특성을 갖는 경화된 생성물을 제조하는 것을 특징으로 한다.

발명사

기술분야

본 발명은 우수한 액체 저장 안정성을 가지며, 기계적 성질이 손상되지 않고 중합화에 의해서 경화된 생

성질을 제조할 수 있는 경화성 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 경화성 조성물은 코팅재 및/또는 결합제를 포함하는 다양한 용도로 사용될 수 있도록 제조된 액체 경화성 조성물이다. 특히 상기 경화성 조성물은 광학섬유의 제조에서와 같은 많은 용도에서 잇점을 제공할 수 있는 상대적으로 빠른 경화속도를 제공하며, 상기에서 제조속도는 1차 코팅재, 2차 코팅재(예를들면 투명 및/또는 착색된 2차 코팅재를 포함), 잉크, 매트릭스 재료 및/또는 빠르게 경화될 수 있는 번들링(bundling) 재료를 사용하는데 유익하게 될 것이다.

배경기술

광학섬유의 제조에서, 수지 코팅재는 보호 및 강화를 위해서 용융된 유리섬유를 회전시킨 직후에 가해진다. 상기 수지 코팅재의 공지된 구조는 광학섬유의 표면에 피복된 유연한 수지의 1차 코팅층과 1차 코팅층 위에 견고한 수지의 2차 코팅층으로 이루어진 2중층의 코팅구조로 되어 있다. 소위 광학섬유 리본이 평행하게 배열되어 있는 예를 들면 4개, 또는 8개의 광학섬유와 같이, 몇개의 광학섬유로 제조되고, 결합제로 고정시켜서 각각의 단면을 갖는 리본 구조체를 제조한다. 1차 코팅층을 형성하는 수지 조성물은 연결 코팅재로 불리우고, 2차 코팅층을 형성하는 수지 조성물은 경질 코팅재로 불리며, 광학섬유 리본 구조체를 제조하기 위한 몇개의 광학섬유를 결합시키는 재료는 리본 매트릭스 재료로 불린다. 종종, 용도를 확인하기 위한 섬유가 또한 잉크로 코팅되어, 착색제(가령 안료 및/또는 염료)를 포함하는 경화성 수지가거나, 또는 2차 코팅재가 착색된 2차 코팅재(예를들면, 착색제를 포함함)일 수 있다. 또한, 다중심 광학섬유 리본을 제조하기 위해 몇개의 광학섬유 리본을 추가적으로 결합시키기 위한 재료는 번들링 재료로 불린다.

광학섬유용 코팅재로 사용되는 경화성 수지에서 요구되는 성질은 하기를 포함한다: 실내온도에서 액체이고, 우수한 코팅성을 위해서 충분히 낮은 점도를 가지며; 우수한 저장 안정성을 나타내고, 액체로서 조성 분포가 없으며; 높은 경화속도에 의한 우수한 제조율을 제공하고; 경화후 우수한 강도 및 우수한 유연성을 제공하며; 넓은 온도변화동안 매우 적은 물리적 변화를 나타내며; 우수한 내열성 및 가수분해 저항성을 가지며; 시간에 따른 적은 물리적 변화에 의해서 장기간의 신뢰성을 나타내고, 산 및 알칼리와 같은 화학약품에 우수한 저항성을 나타내며; 소량의 습기 및 물을 흡수하고; 우수한 내광성을 나타내고; 우수한 오일 저항성을 나타내며; 광학섬유에 역효과를 주는 수소기체는 약간 발생시킨다.

광학섬유 코팅용 수지 조성물은 장기간동안 저장된 후에도 액체로 유지되어야 한다. 상기 수지 조성물이 결정화등과 같이 응집에 의해서 전체적 또는 부분적으로 고화되면, 상기 조성물이 광학섬유의 코팅성 및 성질에서 특성의 문제를 피하기 위해서 가열되어야 하며, 그러므로 상기 수지 조성물이 손상될 수 있다.

본 발명의 목적은 실내온도에서 장기간 저장하는 경우 고화되지 않고 우수한 액체 안정성을 나타내는 경화성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

발명의 요약

본 발명은 4개의 탄소원자를 갖는 에폭시 및 (메트)아크릴산에서 유도된 (메트)아크릴레이트기를 갖는 우레탄 화합물을 포함하는 경화성 조성물을 제공한다.

본 발명의 경화성 조성물은 예를들면 코팅재 및/또는 결합제를 포함하는 넓은 용도에서 사용될 수 있도록 제조된다. 특히, 상기 경화성 조성물은 광학섬유 제조와 같은 많은 용도에서 잇점을 제공할 수 있는 상대적으로 빠른 경화속도를 제공하며, 상기에서 제조속도는 1차 코팅재, 2차 코팅재(예를들면 투명 및/또는 착색된 2차 코팅재를 포함), 잉크, 매트릭스 재료 및/또는 빠르게 경화될 수 있는 번들링 물질을 사용하는데 유리하다.

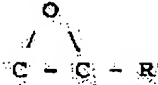
(a) 0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리올, (b) 폴리이소시아네이트 및 (c) 히드록시기 포함하는 (메트)아크릴레이트를 반응시키에 의해서 우레탄 화합물을 제조하는 방법으로 이루어진 본 발명의 경화성 조성물을 제조하는 방법은 (메트)아크릴산 및 에폭시에서 유도되고, 상기 방법은 (i) 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 히드록시기-함유 (메트)아크릴레이트를 함께 반응시키고; (ii) 폴리올 및 폴리이소시아네이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 히드록시기-함유 (메트)아크릴레이트와 반응시키고; (iii) 폴리이소시아네이트 및 히드록시기-함유 (메트)아크릴레이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 폴리올과 반응시키고; (iv) 폴리이소시아네이트와 히드록시기-함유 (메트)아크릴레이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 폴리올과 반응시키고; 히드록시기-함유 (메트)아크릴레이트를 한번 더 반응시키는 것을 포함한다.

본 발명의 상세한 설명

상기에서 사용되는 (메트)아크릴 화합물은 각각 및 집합적으로 아크릴, 메타크릴 및 그의 혼합물을 나타내는 것으로 이해된다. 유사하게, 상기에서 사용되는 (메트)아크릴레이트는 각각 및 집합적으로 아크릴레이트, (메트)아크릴레이트 및 그의 혼합물을 나타내는 것으로 이해된다.

본 발명의 경화성 수지는 히드록시말단기의 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트 에스테르 및/또는 적어도 85의 분자량 및 적어도 4개의 탄소원자를 갖는 에폭시 및 (메트)아크릴산에서 유도되는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 우레탄 화합물을 포함한다. 적어도 하나의 말단 (메트)아크릴레이트기를 갖는 우레탄 화합물이 바람직하며, 두개의 말단 (메트)아크릴레이트기를 갖는 것이 더욱 바람직하다. (메트)아크릴산 및 에폭시에서 유도된 메타크릴레이트기가 상기 목적에 적당한 반응기술에 의해서 제조될 수 있다. 상기 에폭시는 하기 화학식 1로 나타내는 에폭시 화합물을 포함한다.

화학식 1

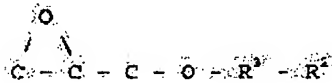


(상기 화학식 1에서, R은 30미상의 분자량을 갖는 유기기를 나타낸다)

바람직하게 R은 적어도 3개의 탄소원자를 포함한다. 바람직하게 R은 치환 또는 치환되지 않은, 포화 또는 불포화된, 및/또는 가지형 또는 비가지형, 알킬기, 알킬옥시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴옥시알킬기, 아릴옥시아릴기 및/또는 알콕시아릴기를 포함하는 유기기를 나타내고, 알콕시아릴 및/또는 알콕시알킬기가 가장 바람직하다.

바람직하게, 상기 에폭시는 하기 화학식 2로 나타내는 에폭시 화합물을 포함한다.

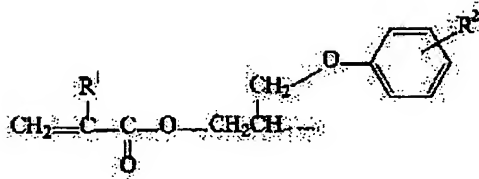
화학식 2



(상기 화학식 2에서, R¹은 치환 또는 치환되지 않은, 포화 또는 불포화된, 및/또는 가지형 또는 비가지형, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 2가 라디칼을 나타내고, 아릴기가 바람직하며, 및 R²는 수소원자 또는 하나 이상의 탄소원자를 갖는 유기기를 나타낸다)

특히 바람직한 우레탄 화합물은 하기 화학식 3으로 나타내는 말단기를 갖는 것과 같이 히드록시알킬기의 (메트)아크릴레이트 에스테르를 포함한다.

화학식 3



(상기 화학식 3에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 상기에서 기술된 것과 같다)

상기에서 히드록시알킬은 이소시아네이트와 (메트)아크릴레이트기를 갖는 에스테르의 산소의 반응에 이용될 수 있는 히드록시기 (포화된) 알킬기에 부착되고, 분자의 다른 부분은 예를들면 방향족기를 포함할 수 있는 것을 언급한다.

상기 우레탄 (메트)아크릴레이트가 (A)0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리올, (B)폴리아이소시아네이트 및 (C)히드록실기를 포함하는 (메트)아크릴레이트를 반응시킴에 의해서 제조될 수 있고, 상기에서 기술된 것과 같이 (메트)아크릴레이트가 (메트)아크릴산 및 에폭시기에서 유도되고, 및/또는 히드록시알킬의 (메트)아크릴레이트 에스테르이다.

상기 화합물들을 반응시킴에 의해서 우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하는 방법의 예로는 (i)폴리올, 폴리아이소시아네이트 및 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트를 함께 반응시키는 방법, (ii)폴리올 및 폴리아이소시아네이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트와 반응시키는 방법, (iii)폴리아이소시아네이트 및 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 폴리올과 반응시키는 방법, 및 (iv)폴리아이소시아네이트와 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트를 반응시키고, 수득된 생성물을 폴리올과 반응시키고, 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트를 한번 더 반응시키는 방법을 포함한다.

성분(A)로 사용되는 0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리올의 예로는 폴리메틸렌 폴리올, 폴리메스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 및 기타 폴리올이 있다. 상기 폴리올은 개별적으로 또는 두개 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 상기 폴리올에서 구조적 단위의 중합화 방법에는 특정한 한정이 없다. 랜덤 중합화, 블록 중합화 또는 그래프트 중합화 중 어느 하나가 허용가능하다.

0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리메틸렌 폴리올의 예로는 폴리메틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜, 폴리헵타메틸렌 글리콜, 폴리데카메틸렌 글리콜 및 2개 이상

의 이온-중합화 고리형 화합물의 개환 공중합화에 의해서 수득된 폴리에테르 디올이 있다. 여기서 이온-중합화 고리형 화합물의 예로는 고리형 에테르로, 가령 에틸렌 옥사이드, 이소부텐 옥사이드, 테트라하드로푸란, 2-메틸테트라하드로푸란, 3-메틸테트라하드로푸란, 디옥산, 트리옥산, 테트라옥산, 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 이소프렌 모녹사이드, 비닐 옥세탄, 비닐 테트라하드로푸란, 비닐 시클로헥센 옥사이드, 페닐 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르 및 글리시딜 벤조에이트가 있다. 2개 이상의 이온-중합화 고리형 화합물의 조합체의 예로는 테트라하드로푸란 및 2-메틸테트라하드로푸란, 테트라하드로푸란 및 3-메틸테트라하드로푸란과 테트라하드로푸란 및 에틸렌 옥사이드와 같은 이중 공중합체를 제조하는 조합체, 및 테트라하드로푸란, 2-메틸테트라하드로푸란 및 에틸렌 옥사이드의 조합체, 테트라하드로푸란, 부텐-1-옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 조합체 등과 같은 3중 공중합체를 제조하는 조합체를 포함한다. 상기 이온-중합화 고리형 화합물의 개환 공중합체는 편입 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

상기 폴리에테르 폴리올에는 PTM6 1000, PTM62000(Mitsubishi Chemical Corp.제), PEG#1000(Nippon Oil and Fats Co., Ltd.제), PT6650(SN), PT61000(SN), PT62000(SN), PT63000, PT6L1000, PT6L2000(Hodogaya Chemical Co., Ltd.제)와, PE6400, PE6600, PE61000, PE61500, PE62000, PE64000, PE65000(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제)의 상표명으로 상업적으로 이용할 수 있는 것을 포함한다.

다가 알콜 및 다당기산을 반응하여 수득된 폴리에스테르 디올로는 0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리에스테르 폴리올의 예이다. 다가 알콜의 예로는 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 등이 있다. 다당기산의 예로는 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 푸마르산, 마디프산, 세바스산 등이 있다.

상기 폴리에스테르 폴리올 화합물은 MPD/IPA500, MPD/IPA1000, MPD/IPA2000, MPD/TPA500, MPD/TPA1000, MPD/TPA2000, 쿠라폴(Kurapoi) A-1010, A-2010, PNA-2000, PNOA-1010 및 PNOA-2010(Kuraray Co., Ltd.제)의 상표명으로 상업적으로 이용할 수 있다.

0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리카보네이트 폴리올의 예로는 폴리테트라하드로푸란의 폴리카보네이트, 폴리(헥산디올 카보네이트), 폴리(노난디올 카보네이트), 폴리(3-메틸-1,5-펜타메틸렌 카보네이트) 등이 있다.

상기 폴리카보네이트 폴리올의 상업적으로 이용할 수 있는 생성물로는 DN-980, DN-981(Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.제), PNOC-2000, PNOC-1000(Kuraray Co., Ltd.제), 플락셀(PLACCEL) C0220, C0210, C0208, C0205(Daiichi Chemical Industries, Ltd.제), PC-THF-CD(BASF제) 등이 있다.

ϵ -카프로락톤 및 디올 화합물의 반응에 의해서 수득된 폴리카프로락톤 디올은 0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리카프로락톤 폴리올의 예로서 제공된다. 여기서 디올 화합물의 예로는 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 1,2-폴리부틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-부탄디올 등이 있다.

상기 폴리카프로락톤 폴리올의 상업적으로 이용가능한 생성물은 플락셀 240, 230, 230ST, 220, 220ST, 220NP1, 212, 210, 220N, 210N, L230AL, L220AL, L220PL, L220PM, L212AL(Daiichi Chemical Industries, Ltd.제) 등이 있다.

성분(A)로 사용되는 다른 폴리올의 예로는 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리옥시메틸렌 비스페놀 A 에테르, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 A 에테르, 폴리옥시메틸렌 비스페놀 F 에테르, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 F 에테르 등이 있다.

0°C 이상의 녹는점을 갖는 폴리올로서, 분자내에 알릴렌 옥사이드 구조를 갖는 것, 특히 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 특히 폴리테트라메틸렌 글리콜을 포함하는 폴리올이 특히 바람직하다.

상기 폴리올의 폴리스티렌-감소된 수평균분자량은 대개 50 내지 15,000, 바람직하게는 1,000 내지 8,000이다.

성분(B)로 사용되는 폴리알코시아네이트의 예로는 2,4-톨일렌 디알코시아네이트, 2,6-톨일렌 디알코시아네이트, 1,3-크실일렌 디알코시아네이트, 1,4-크실일렌 디알코시아네이트, 1,5-나프탈렌 디알코시아네이트, *m*-페닐렌 디알코시아네이트, *p*-페닐렌 디알코시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디알코시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디알코시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디알코시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디알코시아네이트, 1,6-헥산 디알코시아네이트, 아소프론 디알코시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실알코시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디알코시아네이트, 비스(2-알코시아네이트)푸마레이트, 6-아소프로필-1,3-페닐 디알코시아네이트, 4-디페닐프로판 디알코시아네이트, 수소화 디페닐메탄 디알코시아네이트, 수소화 크실일렌 디알코시아네이트, 테트라메틸 크실일렌 디알코시아네이트, 리산, 알코시아네이트 등이 있다. 상기 폴리알코시아네이트 화합물은 개별적으로 또는 2개 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

성분(C)로 사용되는 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트의 예로는 상기에서 기술된 것과 같은 알릴렌 옥사이드를 포함하는 (메트)아크릴레이트와 에폭시 및 (메트)아크릴산에서 유도되는 (메트)아크릴레이트 뿐만 아니라 상기 화학식 3으로 나타내는 (메트)아크릴레이트를 포함하는 히드록시-말단 화합물로 나타내는 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

우레탄 (메트)아크릴레이트를 제조하는데 사용되는 폴리올(A), 폴리알코시아네이트(B) 및 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트(C)의 비율은 폴리알코시아네이트내에 포함된 알코시아네이트기의 1.1 내지 3당량 및 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트내에 포함된 히드록실기의 0.1 내지 1.5당량이 폴리올내 포함된 히드록실기의 1당량에 대해서 사용되도록 결정된다.

상기 체계의 성분들의 반응에서, 예를들면, 구리 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 디-*n*-부틸주석 디라우레이트, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민-2-메틸트리에틸렌아민과 같은 우레탄화 촉매가 반응물의 전체 총량에 대해 0.1 내지 1wt%의 양으로 사용된다. 상기 반응은 10 내지 90°C 온도,

바람직하게는 30 내지 80℃의 온도에서 실시된다.

이와같이 제조된 우레탄 (메트)아크릴레이트는 상기 화학식 1에서 개시된 분자 말단을 포함한다. 화학식 1에서 R'로 개시된 유기기의 예로는 메틸기 및 에틸기와 같은 알킬기, 메톡시기 및 에톡시기와 같은 알콕시기 등이 있다. 특히 수소원자가 R'로서 바람직하다.

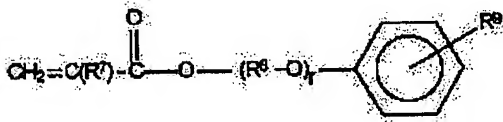
본 발명의 조성물에서 사용되는 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수평균분자량은 바람직하게 100 내지 20,000, 더 바람직하게는 500 내지 15,000이다. 우레탄 (메트)아크릴레이트의 수평균분자량이 1000이만이면, 수지 조성물은 고화되는 경향이 있고, 한편 수평균분자량이 20,000이상이면, 조성물의 점도가 높아서 조성물을 다루는 것이 어렵게 된다.

상기 우레탄 (메트)아크릴레이트는 수지 조성물의 전체량의 10 내지 90 wt%, 바람직하게는 20 내지 80wt%의 정량으로 사용된다. 상기 조성물이 광학섬유용 코팅재로서 사용된다면, 경화된 코팅재의 우수한 유연성 및 장기간의 안정성 뿐만아니라 우수한 코팅성을 유지하기 위해서 20 내지 80wt%로 사용되는 것이 바람직하다.

중합성 비닐 단량체로 가령 분자내 하나의 중합성 비닐기를 포함하는 중합성 단일작용기 비닐 단량체 및 분자내 2개 이상의 중합성 비닐기를 포함하는 중합성 다중작용기 비닐 단량체가 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물로 첨가될 수 있다.

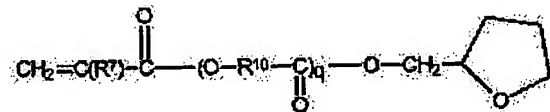
중합성 단일작용기 비닐 단량체의 특정 예로는 비닐 단량체로 가령 N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 비닐이미다졸 및 비닐피리딘, (메트)아크릴레이트를 포함하는 고리지방족 구조로 가령 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 보닐 (메트)아크릴레이트, 트라이클로데카닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로헥타닐 (메트)아크릴레이트 및 시클로헥실 (메트)아크릴레이트; 벤질 (메트)아크릴레이트, 4-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일모폴린, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 마말 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트,운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소스테아릴 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로프로필 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜 모노 (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노 (메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 디아세톤 (메트)아크릴아미드, 이소부톡시에틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, t-옥틸 (메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, 7-아미노-3,7-디메틸옥틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디메틸 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드, 히드록사 부틸 비닐 에테르, 라우릴 비닐 에테르, 세틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 하기 화학식 4 내지 6에서 개시된 아크릴레이트 단량체가 있다.

화학식 4



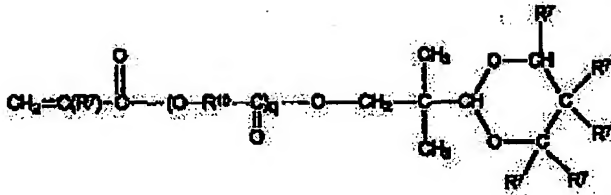
(상기 화학식 4에서, R'은 수소원자 또는 메틸기이고, R⁶은 2-6개의 탄소원자, 바람직하게는 2-4개의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이고, R⁶은 수소원자 또는 1-12개의 탄소원자를 포함하는 유기기 또는 방향족 고리이고, r은 0 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8인 정수이다.)

화학식 5



(상기 화학식 5에서, R'은 상기에서 정의된 것과 같고, R¹⁰은 2-8개의 탄소원자, 바람직하게는 2-5개의 탄소원자를 갖는 알킬렌기이고, q는 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 4의 정수이다.)

화학식 8



(상기 화학식 6에서, R, R' 및 q는 상기에서 정의된 것과 같다)

산업적으로 이용할 수 있는 중합성 단일작용기 비닐 단량체 생성물의 예로는, 아로닉스(Aronix) M102, M110, M111, M113, M117 (Toagosei Co., Ltd. 제), LA, IBXA, 비스코트(Viscoat) #190, #192, #2000 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. 제), 광 아크릴레이트 EC-A, PD-A, NP-4EA, NP-8EA, M-600A, HOA-MPL (Kyoisha Chemical Co., Ltd. 제), 가라라드(KAYARAD) TC110S, R629, R644 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 제) 등이 있다.

중합성 다중작용기 비닐단량체의 예로는, 하기의 아크릴레이트 화합물이 있다. 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리올 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리메틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시메틸 (메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)아소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)아소시아누레이트 디(메트)아크릴레이트, 비스(히드록시에틸)트리시클로데칸 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 부가 화합물인 디올의 디(메트)아크릴레이트, 수산화 비스페놀 A에 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 부가 화합물인 디올의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르에 (메트)아크릴레이트의 첨가에 의해서 숙성한 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리옥시알릴렌 비스페놀 A의 디아크릴레이트 및 트리메틸렌 글리콜 디비닐 에테르.

산업적으로 이용할 수 있는 중합성 다중작용기 비닐 단량체의 예로는 유피머(Yupimer) UV SA1002, SA2007 (Mitsubishi Chemical Corp. 제), 비스코트 #195, #230, #215, #260, #335P, #295, #300, #700 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd. 제), 광 아크릴레이트 4EG-A, 9EG-A, NP-A, OCP-A, BP-4EA, BP-4PA, PE-3A, PE-4A, DPE-6A (Kyoisha Chemical Co., Ltd. 제), KAYARAD R-604, DPCA-20, -30, -60, -120, RX-620, D-310, D-330 (Nippon Kayaku Co., Ltd. 제), 아로닉스 M-208, M-210, M-215, M-220, M-240, M-305, M-309, M-315, M-325 (Toagosei Co., Ltd. 제) 등이 있다.

상기 중합성 비닐 단량체는 수지 조성물의 전체량의 10 내지 70wt%, 바람직하게는 15 내지 60wt%의 양으로 사용된다. 상기 정량이 10wt% 미만이면, 조성물의 점도가 너무 높아서 코팅성이 손상된다. 상기 정량이 70wt%를 초과하면, 경화 수축율을 증가시킬 뿐만 아니라 경화된 생성물의 불충분한 인성을 나타내게 된다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물은 열 또는 방사선에 의해서 경화될 수 있다. 여기서, 방사선은 적외선, 가시광선, 자외선, X-선, 전자빔, α-선, β-선, γ-선 등을 포함한다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물이 경화되는 경우 중합화 개시제가 첨가될 수 있다. 열 중합화 개시제 또는 광중합화 개시제가 중합화 개시제로 사용될 수 있다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물이 열에 의해서 경화되는 경우, 열중합화 개시제로 대개 퍼옥시드 또는 아조 화합물이 사용된다. 특정한 예로는 벤조일 퍼옥시드, t-부틸-옥시벤조에이트, 아조비스아소부틸로니트릴 등을 포함한다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물이 방사선에 의해서 경화되는 경우, 광중합화 개시제가 사용된다. 또한 감광제가 요구된다면 첨가될 수 있다. 광중합화 개시제의 예로는 1-히드록시시클로헥실페닐 케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 크산톤, 플루오렌, 벤조알데하이드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카로바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, Michler의 케톤, 벤조인 프로필 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤질 메틸 케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 디옥산톤, 디에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸-1-(4-(메틸티오)페닐)-2-모르폴리노-프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀 옥사이드 등이 있다.

산업적으로 이용가능한 광-중합화 개시제의 예로는 이르가큐어(Irgacure) 184, 369, 651, 500, 907, C611700, C611750, C611850, C624-61, 다로큐(Darocur) 1116, 1173 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 제), 루시린(Lucirin) LR828 (BASF 제), 우베크릴(Ubecryl) P36 (UCB 제) 등이 있다.

감광제의 예로는 트리메틸아민, 디메틸아민, N-메틸디에탄올아민, 에탄올아민, 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트 등이 있다. 산업적으로 이용할 수 있는 감광제로는 예를들면 우베크릴(Ubecryl) P102, 103, 104 및 105(UCB 제)가 있다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물을 경화시키기 위해서 열 및 방사선의 두가지가 사용되는 경우, 상기 열중합화 개시제 및 광중합화 개시제가 조합하여 사용될 수 있다. 여기서 사용된 중합화 개시제의 양은 수지 조성물들 성분들의 전체량의 0.1 내지 10wt%, 바람직하게는 0.5 내지 7wt%이다.

상기에 기술된 성분들뿐만 아니라 액체 경화성 수지 조성물의 특성에 역효과를 주지 않을 정도로 기타의 경화성, 플리고머 또는 중합체가 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

상기 다른 경화성 플리고머 또는 중합체는 폴리메스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 플리아이드 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴산을 반응시킴에 의해서 수득된 반응성 중합체 및 글리시딜 메타크릴레이트 및 다른 중합성 단량체의 공중합체 등을 갖는 삼류산 중합체를 포함한다.

아민 화합물은 광화성유의 전달력에 손상을 일으키는 수소 기체의 발생을 억제하기 위해 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 여기서 사용될 수 있는 아민의 예로는 디알릴아민, 디이소프로필아민, 디에틸아민, 디메틸헥실아민 등이 있다.

상기 언급된 성분들 뿐만 아니라, 산산화제, UV 흡수제, 광안정화제, 실란 결합제, 코팅 표면 개선택제, 열중합화 저해제, 필중합화제, 계면 활성제, 착색제, 방부제, 가소제, 윤활제, 용매, 충전제, 노화 방지제, 습식제와 같은 다양한 첨가제가 요구에 따라서 본 발명의 액체 경화성 수지 조성물에 사용될 수 있다. 산산화제의 예로는 이르가녹스(Irganox) 1010, 1035, 1076, 1222 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 제), 안티젠(Antigen) P, 3C, FR, 스밀리제(Sumilizer) GA-80 (Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. 제) 등이 있고, UV 흡수제로는 티누빈(Tinuvin) P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213 (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 제), 시소브(Sesorb) 102, 103, 110, 501, 202, 712, 704 (Sypro Chemical Co., Ltd. 제) 등이 있고, 광안정화제의 예로는 티누빈 292, 144, 622LD (Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. 제), 사놀(Sanol) LS770 (Sankyo Co., Ltd. 제), 스미소브(Sumisorb) TM-061 (Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd. 제) 등이 있고, 실란 결합제로는 γ -히디로프로필트리에톡시실란, γ -메탄트프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 상업적으로 이용가능한 생성물로 SH6062, SH6030 (Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. 제), KBE903, KBE603, KBE403 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제) 등이 있고, 코팅 표면 개선택제의 예로는 디메틸실록산 폴리메테르와 같은 실리콘 첨가제 및 DC-57, DC-190 (Dow Corning 제), SH-28PA, SH-29PA, SH-30PA, SH-190 (Toray-Dow Corning Silicone Co., Ltd. 제), KF351, KF352, KF353, KF354 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제) 및 L-700, L-7002, L-7500, FK-024-90 (Nippon Unicar Co., Ltd. 제)와 같은 상표명으로 상업적으로 이용할 수 있다.

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물의 점도는 25°C에서 대개 200 내지 20,000 cP, 바람직하게는 2,000 내지 15,000 cP의 범위내에 있다.

본 발명의 방사선-경화성 조성물은 경화 후에 조성물이 0.1 MPa와 같이 낮은 장력 계수 및 2,000 MPa 이상과 같이 높은 장력 계수를 갖게끔 제조될 수 있다. 낮은 범위의 계수, 예를 들면 0.1 내지 10 MPa, 바람직하게 0.1 내지 5 MPa, 더 바람직하게 0.5 내지 3 MPa 이하의 계수를 갖는 것들이 전형적으로 광화성유용 내부 1차 코팅제로 적당하다. 반대로, 외부 1차 코팅제, 잉크 및 매트릭스 재료용의 적당한 조성물은 일반적으로 50 MPa 이상의 계수를 갖고, 외부 1차 코팅제는 특히 100 이상 내지 1,000 MPa의 계수를 갖는 경화제 있고, 매트릭스 재료는 특히 약 50 MPa 내지 약 500 MPa 사이의 경화제 있다.

상기 재료의 연신 및 장력 세기는 또한 본원에 따른 비교 기준에 따라 최적화될 수 있다. 광화성유에서 내부 1차 코팅제로서 사용하기 위해 제조된 방사선-경화성 조성물로부터 형성된 경화된 코팅제에 있어서, 파열에서 연신율은 전형적으로 80% 이상, 더 바람직하게는 적어도 110%, 더 바람직하게는 적어도 150%이지만 전형적으로 400%보다 더 높지는 않다. 외부 1차 코팅제, 잉크 및 매트릭스 재료용으로 제조되는 코팅제에 있어서, 파열에서 연신율은 전형적으로 10%와 100% 사이, 바람직하게는 20% 이상이다.

동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)에 의해 측정된 tan-델타 정점으로 측정된 유리 전이 온도 (T_g)는 적용 대상에 따라 최적화될 수 있다. 유리 전이 온도는 내부 1차 코팅제로 사용되기 위해 형성된 조성물에 대해 10°C 이하 내지 -70°C 보다 더 낮게, 더 바람직하게 -10°C 이하 및 외부 1차 코팅제, 잉크 및 매트릭스 재료로 사용되기 위해서 계획된 조성물에 대해 10°C 내지 120°C 이상, 더 바람직하게는 30°C 이상이다.

본 발명의 조성물은 바람직하게 1.0 J/cm² 이하(최대 도말 계수의 95%에서)의 경화 속도를 가질 것이다. 내부, 외부 1차 코팅제, 잉크 또는 매트릭스 재료에 대해, 경화 속도는 바람직하게 약 0.5 J/cm² 이하(최대 도말 계수의 95%에서), 더 바람직하게는 약 0.3 J/cm² 이하, 훨씬 더 바람직하게는 약 0.2 J/cm² 이하이다.

본 발명의 수지 조성물의 중합화로 얻어진 경화된 생성물은 특히 광화성유의 코팅 재료, 광화성유 리본과, 1차 코팅제, 2차 코팅제, 착색된 2차 코팅제, 잉크, 매트릭스 재료와 번들링 재료를 포함한 유사물로 사용되는데 적당하다.

실시예

본 발명은 실시예에서 더 상세히 설명할 것이고, 이는 실시예가 본원 발명을 한정하는 것은 아니다.

합성 실시예 1

우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-1)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 12.5wt%의 톨릴렌 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레올을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10°C로 냉각시킨다. 15.9wt%의 히드록시기-함유 아크릴레이트(화학적 2에서 R' 및 R' 양쪽에 대해 수소원자를 갖는 화합물)가 30°C미만의

온도를 유지하기 위해 교반하면서 적상으로 첨가한다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 2,000의 수평균분자량을 갖는 71.5wt%의 폴리테트라메틸렌 글리콜이 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간동안 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-1으로 표시한다.

합성 실시예 2

우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-2)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 9.2wt%의 톨릴렌 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석, 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10℃로 냉각시킨다. 11.7wt%의 히드록시메틸 아크릴레이트(화합식 2에서 R' 및 R' 양쪽에 대해 수소원자를 갖는 화합물)가 30℃미만의 온도를 유지하기 위해 교반하면서 적상으로 첨가한다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 2,000의 수평균분자량을 갖는 79.0wt%의 폴리테트라메틸렌 글리콜이 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간이상 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-2로 표시한다.

비교 합성 실시예 1

비교 우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-3)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 13.5wt%의 톨릴렌 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석, 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10℃로 냉각시킨다. 9.0wt%의 히드록시메틸 아크릴레이트가 30℃미만의 온도를 유지하기 위해 교반하면서 적상으로 첨가된다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 2,000의 수평균분자량을 갖는 77.4wt%의 폴리테트라메틸렌 글리콜이 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간이상 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-3으로 표시한다.

비교 합성 실시예 2

비교 우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-4)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 13.3wt%의 톨릴렌 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석, 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10℃로 냉각시킨다. 10.0wt%의 2-히드록시메틸 아크릴레이트가 30℃미만의 온도를 조절하도록 교반하면서 적상으로 첨가한다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 2,000의 수평균분자량을 갖는 76.6wt%의 폴리테트라메틸렌 글리콜이 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간이상 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-4로 표시한다.

비교 합성 실시예 3

비교 우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-5)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 9.7wt%의 톨릴렌 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석, 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10℃로 냉각시킨다. 6.5wt%의 2-히드록시메틸 아크릴레이트가 30℃미만의 온도를 유지하기 위해 교반하면서 적상으로 첨가된다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 3,000의 수평균분자량을 갖는 83.7wt%의 폴리테트라메틸렌 글리콜이 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간이상 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-5로 표시한다.

비교 합성 실시예 4

비교 우레탄 (메트)아크릴레이트(UA-6)의 합성법

교반기를 갖춘 반응 용기에 44.5wt%의 이소포론 디이소시아네이트, 0.08wt%의 디-n-부틸 주석, 디라우레이트 및 0.02wt%의 2,6-디-t-부틸-p-크레졸을 채운다. 상기 혼합물을 5 내지 10℃로 냉각시킨다. 34.1wt%의 2-히드록시메틸 아크릴레이트가 30℃미만의 온도를 유지하기 위해 교반하면서 적상으로 첨가된다. 첨가후에 상기 혼합물이 30℃에서 1시간동안 반응된다. 400의 수평균분자량을 갖는 21.3wt%의 폴리옥시메틸렌 비스페놀 A 에테르(유니폴(Unifol) DA400, Nippon Oil and Fats Co., Ltd. 제)가 첨가되고, 상기 혼합물이 50 내지 70℃에서 2시간이상 반응된다. 상기 반응은 잔류하는 이소시아네이트의 함량이 0.1wt.% 미만이 되는 경우에 종결된다. 이와같이 수득된 우레탄 아크릴레이트를 UA-6으로 표시한다.

실시예 1-3, 비교실시예 1-4

하기 표 1에 기술된 성분들이 교반기를 갖춘 반응용기로 채운다. 하기 표 1에 개시된 조성을 갖는 액체 경화성 수지 조성물을 수득하기 위해서 50 내지 70℃의 온도를 유지하면서 상기 혼합물을 3시간동안 교반한다.

시험 방법

상기 실시예에서 제조된 액체 경화성 수지 조성물이 경화되어 시험편을 제조한다. 시험편은 하기의 방법에 따라 평가되고, 그 결과가 하기 표 1에 개시되어 있다.

1. 액체 안정성의 평가

10g의 액체 경화성 수지 조성물이 20ml의 유리병에 넣고, 예정된 시간동안 10℃에서 방치하여 액체 안정도를 평가한다. 소량의 수지 액체를 슬라이드판위에 놓고, 편광현미경을 사용하여 액체내에 결정의 유무

를 관찰한다. 결정이 관찰되기 전에 경과된 시간은 표 1에 개시되어 있다.

2. 경화된 생성물의 기계적 특성의 평가(탄성계수의 측정)

액체 경화성 수지 조성물을 유리판에 가하고, 어플리케이터 바(applicator bar)를 사용하여 200 μ m 두께로 코팅재를 제조한다. 상기 코팅재는 대기중에서 500mJ/cm²의 자외선 조사량으로 조사한다. 경화된 필름을 유리판에서 벗겨내고, 12시간동안 23℃의 실내온도 및 50%의 상대습도 조건하에서 노화시켜서 시험편을 제조한다.

23℃에서 시험편의 Young의 계수는 1mm/분의 박리율로 JIS K7113에 따라 측정된다. Young의 계수는 2.5% 뒤틀림에서 장력응력으로부터 계산된다.

본 발명의 바람직한 조성물은 액체 안정성이 10시간이상, 바람직하게는 15시간이상, 더 바람직하게는 100시간 이상인 것을 포함한다.

[표 1]

	실시예			비교실시예			
	1	2	3	1	2	3	4
우레탄 (메트)아크릴레이트							
UA-1	30:0		30:0				
UA-2		65:0					
UA-3				30:0			30:0
UA-4					30:0		
UA-5						65:8	
UA-6			26:0				26:0
중합성 비닐 단량체							
N-비닐카프로락탐	10:0	5:6	10:0	10:0	10:0	5:6	10:0
이소보닐 아크릴레이트		13:1	13:0			13:1	13:0
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	6:0			6:0	6:0		
노닐페놀 폴리메틸렌 글리콜 아크릴레이트	22:0			22:0	22:0		
트리스(4-메틸페닐)메탄올 디아크릴레이트		12:7				12:7	
비스페놀 A 디글리시딜 디아크릴레이트	30:0			30:0	30:0		
EO-조절된 비스페놀 A 디아크릴레이트			20:0				20:0
광중합화 개시제							
1-히드록시시클로헥실페닐 케톤		2:8				2:8	
2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드	1:0		1:0	1:0	1:0		1:0
2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모놀리노프로판-1-온	1:0			1:0	1:0		
액체 안정성(10℃에서 방치한 경우 결정이 생성되는 시간)	120H이상	15H	120H이상	5H	7H	5H	5H
경화된 생성물의 기계적 특성(Young의 계수: kg/mm ²)	32	4.0	95	30	27	3.0	89

본 발명의 액체 경화성 수지 조성물은 우수한 액체 안정성을 가지며, 중합화에 의해서 우수한 기계적 특성을 갖는 경화된 생성물을 제조할 수 있다. 상기 액체 경화성 수지 조성물이 광학섬유, 집적체 등에 대한 코팅재로서 사용될 수 있다. 상기 조성물이 특히 장기간 안정성이 요구되는 광학섬유용 코팅재로서 특히 적당하다.

청구항 1에서와 같이 본 발명의 조성물의 바람직한 구체에는 하기와 같다.

- 1)제 1 항에 따른 액체 경화성 수지 조성물, 성분(A)는 폴리테트라에틸렌 글리콜을 포함한다.
- 2)제 1 항에 따른 액체 경화성 수지 조성물은 20 내지 80wt%의 정량으로 우레탄 (메트)아크릴레이트를 포함한다.
- 3)제 1 항에 따른 액체 경화성 수지 조성물은 15 내지 60wt%의 정량으로 중합성 비닐 단량체를 포함한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 히드록시알킬기의 (메트)아크릴레이트 에스테르 및/또는 적어도 85의 분자량을 가지며, 적어도 4개의 탄소원자를 포함하는 에폭시 및 (메트)아크릴산에서 유도되는 적어도 하나의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 우레탄 화합물을 포함하는 방사선 경화성 조성물에 있어서,

히드록시알킬기는 적어도 4개의 탄소원자를 포함하고, 적어도 85의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방

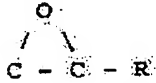
사선 경화성 조성물.

경구항 2

제 1 항에 있어서,

적어도 하나의 에폭시는 하기 화학식 1로 나타내는 에폭시 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서, R은 적어도 30의 분자량을 갖는 유기기를 나타낸다)

경구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 R은 치환 또는 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 및/또는 가지형 또는 비가지형, 알킬기, 알킬옥시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴옥시알킬기, 아릴옥시아릴기 및/또는 알콕시아릴기를 포함하는 유기기를 나타내는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

경구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

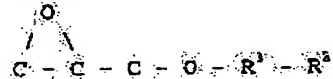
상기 R은 치환 또는 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 및/또는 가지형 또는 비가지형, 알콕시아릴기 및/또는 알콕시알킬기를 포함하는 유기기를 나타내는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

경구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 하나의 에폭시는 하기 화학식 2로 나타내는 에폭시 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

(화학식 2)



(상기 화학식 2에서, R¹은 치환 또는 치환되지 않은, 포화 또는 불포화 및/또는 가지형 또는 비가지형 알킬기 및/또는 아릴기를 포함하는 2가 라디칼을 나타내고; 및 R²는 수소원자 또는 하나 이상의 탄소원자를 갖는 유기기를 나타낸다)

경구항 6

제 5 항에 있어서,

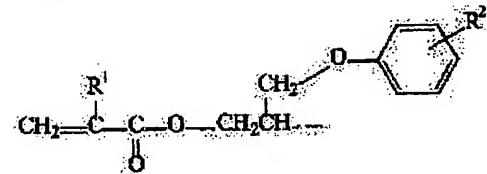
상기 R²는 아릴기를 포함하는 2가 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

경구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (메트)아크릴레이트기는 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

(화학식 3)



(상기 화학식 3에서, R¹은 수소원자 또는 메틸기이고, R²는 수소원자 또는 하나 이상의 탄소원자를 포함하는 유기기를 나타낸다)

경구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 우레탄 화합물은 (a)0℃ 이상의 녹는점을 갖는 폴리올, (b)폴리이소시아네이트 및 (c)히드록실기를 포함하는 (메트)아크릴레이트를 반응시킴에 의해서 제조되는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 경화된 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 물건.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 경화성 광학 섬유, 1차 코팅 조성물, 2차 코팅 조성물, 착색된 2차 코팅 조성물, 매트릭스 재료 조성물 또는 잉크 조성물.

청구항 11

(a)0℃ 이상의 녹는점을 갖는 폴리올, (b)폴리이소시아네이트 및 (c)히드록실기를 포함하는 (메트)아크릴레이트를 반응시킴에 의해서, 우레탄 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 경화성 조성물의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폴리올은 폴리테트라메틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물의 제조방법.